Ueber

Cumobenzylamin und Hemimellibenzylamin.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der Universität Rostock

vorgelegt

von

Herman Kroemer

aus

Breslau.

Breslau 1891.
Druck der Bresl. Genossensch.-Buchdr., E. G. m. u. H.

Ueber

Cumobenzylamin und Hemimellibenzylamin.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der Universität Rostock

vorgelegt

von

Herman Kroemer

aus

Breslau.

Breslau 1891.
Druck der Bresl. Genossensch.-Buchdr., E. G. m. u. H.

Referent:
Professor Dr. Michaelis.

Seiner teuren Mutter

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553607_0069

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Institut der Königlichen Universität zu Breslau in der Zeit vom Sommer-Semester 1890 bis ebendahin 1891 ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle

Herrn Geheimen Regierungsrath

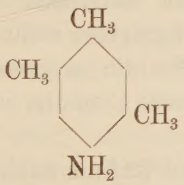
Professor Dr. Ladenburg

für die gütige und stets bereitwillige Unterstützung bei Ausführung meiner Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Die vorliegende Arbeit behandelt zwei neue isomere Basen, das Cumobenzylamin und das Hemimellibenzylamin. Erhalten wurden dieselben aus dem im Handel vorkommenden Pseudocumidin in der Weise, dass dasselbe der Sandmeyerschen Reaktion, dann der Behandlung mit Natrium und absolutem Alkohol unterworfen wurde. — Bevor ich die Ergebnisse der experimentellen Untersuchung mitteile, dürfte es nicht unangebracht sein, einmal das Ausgangsmaterial, dann die Reaktionen, welche ich auf dasselbe angewandt habe, etwas näher zu beleuchten.

Das Pseudocumidin, Amido-α-Trimethylbenzol, in welchem die Methylgruppen folgende Stellungen zur Amidogruppe einnehmen:



wurde zuerst von Schaper[1]) aus Nitropseudocumol durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure gewonnen. Die Darstellung desselben wurde von grösserer Bedeutung, als A. W. v. Hofmann und Martius[2]) gefunden hatten, dass eine Reihe schöner Azofarbstoffe durch Association von Naphtol-

[1]) Zeitsch. f. Ch. 1867, 13.

[2]) Ber. d. D. chem. Ges. IV, 742.

disulfosäuren mit Cumidin entstünden. Das letztere konnten sie in reichlicher Menge aus salzsaurem Xylidin darstellen, nachdem sie eine Methode zur Methylierung der Phenylgruppe im Anilin gefunden hatten. Und so wird das Cumidin auch heut noch in der Technik durch Erhitzen von salzsaurem Xylidin mit Methylalkohol auf 250° unter Druck gewonnen. Das so entstandene Produkt ist aber kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge, aus welchem Hofmann[3]) mit Hilfe von Salpetersäure ein sehr schwer lösliches Nitrat ausschied, welches auf Zusatz von Alkali sofort eine feste Base lieferte, die sich als ein Cumidin erwies. Dasselbe zeigte den Schmelzpunkt 63°, während Schaper[4]) für das seinige den Schmelzpunkt 62° gefunden hatte. Auwers[5]) gewann aus eben diesem Fabriksprodukt zunächst eine Base vom Schmelzpunkt 63°, als er diese aber reinigte, schmolz sie zuletzt bei 68°. Die übrigen Eigenschaften der von Schaper, Hofmann, Auwers isolierten Base stimmen sonst untereinander überein.

Eisenberg[6]) isolierte aus dem Rohprodukt von der Einwirkung von salzsaurem Xylidin auf Methylalkohol durch Behandlung desselben mit Salzsäure und Übersättigen mit Natron das Mesidin, ein bei 225—227° siedendes Öl und zwar in solcher Menge, dass er eine Reihe interessanter Abkömmlinge desselben darstellen konnte. Als Engel[7]) diese Untersuchungen fortsetzen wollte, gelang es ihm nicht, grössere Mengen von Mesidin zu gewinnen, dagegen lieferte das Rohprodukt ein neues Cumidin, welches den Siedepunkt 223—224° zeigte.

Ich habe sowohl bei 63° als auch bei 68° schmelzendes, sogenanntes Pseudocumidin in die Nitrile übergeführt und diese der Ladenburgschen Reduktionsmethode unterworfen. Letztere ist eine Frucht der Versuche, das Pyridin und

[3]) Ber. d. D. chem. Ges. 15, 2895.
[4]) Zeitschrift f. Ch. 1867, 13.
[5]) Ber. d. D. chem. Ges. XVIII, 2661.
[6]) Ber. d. D. chem. Ges. XV, 1011.
[7]) Ber. d. D. chem. Ges. XVIII, 2229.

seine Derivate in die entsprechenden Piperidine überzuführen, und zeichnet sich durch Einfachheit des Verfahrens und allgemeine Anwendbarkeit ebenso wie durch gute, oft quantitative Ausbeute aus.

Schon Königs[8]) hatte versucht, mittelst Zinn und Salzsäure das Pyridin in Piperidin überzuführen, ohne eine auch nur annähernd befriedigende Ausbeute zu erzielen. Erst Ladenburg[9]) gelang es, Piperidin aus Pyridin zu gewinnen, indem er letzteres mit Natrium in heisser, absolut alkoholischer Lösung reduzierte. Das so erhaltene Piperidin war, wie Ladenburg und Roth[10]) zeigten, identisch mit dem Piperidin aus Pfeffer.

Aus der grossen Reihe anderer Piperidinbasen, welche dieser Methode ihre Entstehung zu verdanken haben, hebe ich die synthetische Darstellung des Coniins besonders hervor.

Hofmann war es gelungen, die Constitution des Coniins aufzuklären. Bei der Destillation des Coniinchlorhydrates mit Zinkstaub erhielt er eine um 6 Atome Wasserstoff ärmere Base, das Conyrin. Dieses erwies sich als Pyridinderivat, indem sein Methylammoniumjodid mit NaOH übergossen den für Pyridinbasen charakteristischen Geruch besass.[11]) — Mit Kaliumpermanganat oxydiert gab das Conyrin α-Pyridincarbonsäure; es musste daher entweder α-Propylpyridin oder α-Isopropylpyridin, und Coniin die entsprechende Piperidinverbindung sein.

Ladenburg stellte nun die α-Propylpyridine dar nach einer von ihm schon früher aufgefundenen Methode zur Gewinnung alkylsubstituierter Basen. Dieselbe[12]) besteht im Erhitzen der Alkylpyridiniumjodüre auf etwa 300°, wodurch sich diese in die Jodhydrate von Alkylpyridinen umlagern.

[8]) Ber. d. D. chem. Ges. XIV, 1856, Anmkg.
[9]) Ber. d. D. chem. Ges. XVI, 388.
[10]) Ber. d. D. chem. Ges. XVIII, 920.
[11]) Ber. d. D. chem. Ges. XIV, 1497.
[12]) Ber. d. D. chem. Ges. XVI, 1410.

In beiden Fällen, beim Erhitzen des Pyridins sowohl mit Propyljodid als auch mit Isopropyljodid erhielt Ladenburg nur das Isopropylpyridin, weil sich im ersteren Falle die Propylgruppe in die Isopropylgruppe umlagerte.[13]) Dieses Isopropylpyridin erwies sich als nicht identisch mit Conyrin, ebenso besass das durch Reduktion gewonnene Isopropylpiperidin trotz mancher Ähnlichkeit mit Coniin gewisse Eigenschaften, welche die Identität beider Basen ausschlossen.

Nun versuchte Ladenburg auf anderem Wege zum Ziele zu gelangen. Zunächst stellte er α-Allylpyridin dar[14]) durch Erhitzen von α-Picolin mit Paraldehyd im zugeschmolzenen Rohr auf 250—260°. Der Reduktion mit Natrium nnd absolutem Alkohol unterworfen, ging dasselbe fast quantitativ in α-Propylpiperidin über. Letzteres war nun chemisch durchaus identisch mit Coniin: Geruch, specifisches Gewicht, Siedepunkt, Eigenschaften der Salze, physiologische Wirkung waren qualitativ und quantitativ dieselben. Durch Destillation seines Chlorhydrats mit Zinkstaub lieferte es eine Base, an deren Identität mit Conyrin nicht zu zweifeln war.[15])

Nur in physikalischer Hinsicht bestand noch ein Unterschied zwischen dem Coniin und dem α-Propylpiperidin: letzteres war optisch inaktiv, ersteres lenkte den polarisierten Lichtstrahl nach rechts. Aber auch dieser letzte Unterschied fiel, als Ladenburg in eine zur Syrupsconsistenz eingedampfte Lösung gleicher Moleküle Weinsäure und Propylpiperidin einen Krystallsplitter von saurem rechtsweinsaurem Coniin eintrug. Es krystallisierte nur das rechtsweinsaure Rechts-α-Propylpiperidin aus, das zerlegt eine Base lieferte, die optisch aktiv war und nahezu denselben Drehungswinkel wie das natürliche Coniin zeigte.

---

[13]) Ber. d. D. chem. Ges. XVII, 1676.
[14]) Ber. d. D. chem. Ges. XIX, 439.
[15]) Ber. d. D. chem. Ges. XIX, 2576.

Damit war die erste vollständige Synthese eines Alkaloids ausgeführt.

Ein zweites glänzendes Resultat, das Ladenburg mit Hilfe seiner Reduktionsmethode erzielte, war die Synthese des Piperidins. Er hatte schon früher darauf hingewiesen, dass zwischen den Amiden der Säuren und den Aminen der Alkohole die weitgehendsten Analogieen existierten. Wie nun Succinamid unter Abspaltung von Ammoniak in Succinimid überging, so liess sich vielleicht auch aus Pentamethylendiamin Pentamethylenimin = Piperidin gewinnen. Die in diesem Sinne angestellten Versuche scheiterten jedoch lange Zeit an der Schwierigkeit, grössere Mengen Pentamethylendiamin darzustellen. Indem Ladenburg aber seine Reduktionsmethode auf die Dicyanide übertrug, kam er zum Ziele.

Mendius war es zuerst, der aus den Nitrilen durch nascierenden Wasserstoff Animbasen gewann. Er zeigte, dass die Cyanverbindungen der einatomigen Alkoholradikale 4 Atome Wasserstoff aufnehmen können, um sich zu Monaminen umzuwandeln, welche das um eine Stufe höher in der Reihe stehende Radikal enthalten. Es gelang ihm unter Anwendung von Zink und Salzsäure, bezw. Schwefelsäure

Blausäure in das Methylamin [16])
Cyanmethyl „ „ Aethylamin [16])
Cyanaethyl „ „ Propylamin [18])
Butylcyanür „ „ Amylamin [19])

überzuführen; aber liess auch hier schon die Ausbeute zu wünschen übrig, so versagte die Methode ganz, als der Versuch gemacht wurde, sie auf die Nitrile der aromatischen Reihe auszudehnen und zur Überführung der Dicyanide in Diamine zu benutzen.

Letztere nehmen unser Interesse schon aus dem Grunde in Anspruch, weil unter anderem zu ihnen Basen gehören, die bei der Fäulnis oder in Culturen pathogener Bakterien

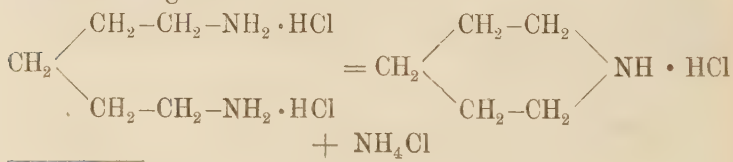
[16]) Ann. 121 S. 139.
[17]) Ann. 121 S. 142.
[18]) Ann. 121 S. 135.
[19]) Ann. 121 S. 143.

auftreten. Von solchen hatte schon Brieger 3 isomere Basen von der empirischen Formel $C_5H_{14}N_2$ aus den Fäulnisprodukten von Fleisch, Leichenteilen etc. isoliert, denen er die Namen Cadaverin, Neuridin, Saprin gab.[20])

Schon Fairley[21]) will die Mendius'sche Reaktion auf Dicyanide angewandt haben und auf diese Weise zum Ziele gekommen sein, aber obgleich von anderen Forschern seine Versuche unter mannigfacher Variirung der Bedingungen wiederholt wurden, konnten seine Ergebnisse nicht bestätigt werden.[22]) Ladenburg konstatierte zwar, als er Trimethylencyanür der Einwirkung von Zink und Salzsäure aussetzte, im Reaktionsprodukt die Anwesenheit von Pentamethylendiamin, dasselbe war aber in so geringer Menge entstanden und die Schwierigkeit, die Base von dem Hauptprodukt der Reaktion, dem Ammoniak, zu trennen, war so gross, dass die Darstellung auf diesem Wege problematisch wurde.

Es war daher von Bedeutung, dass sich die Natrium-Alkoholmethode auch hier bewährte. Ladenburg gewann so das Pentamethylendiamin aus dem Trimethylencyanür in fast quantitativer Ausbeute. Schon bei dieser Reaktion entstand in Folge weiterer Zersetzung in geringer Menge eine flüchtige Base, deren Identität mit Piperidin nachgewiesen werden konnte.

Beim raschen Erhitzen des Pentamethylendiaminchlorhydrates spaltete sich Ammoniak ab, und es entstand Piperidinchlorhydrat.[23]) Die Reaktion verlief nach folgender Gleichung:



[20]) Untersuchungen über Ptomaïne, Berlin 1885/86.

[21]) Ann. Splbd. III, 372.

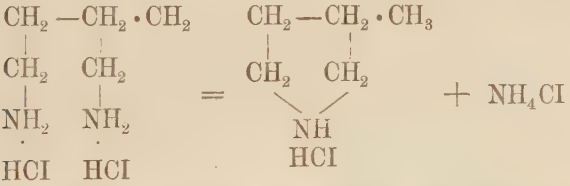
[22]) Ladenburg, Ber. d. D. chem. Ges. XVI, 1150. Lellmann und Würthner, Ann. 228, 229.

[23]) Ber. d. D. chem. Ges. XVIII, 3100.

Durch diese Synthese ist die Constitution des Piperidins endgiltig festgestellt und zugleich die Körner-Dewar'sche Formel, dass dem Pyridin eine Ringformel zukommt, bewiesen worden.

In ähnlicher Weise bestätigte Ladenburg[24]) die zuerst von Baeyer aufgestellte Formel des Pyrrols. Durch Reduktion des Aethylencyanürs wurde zunächst das Tetramethylendiamin $C_4H_8(NH_2)_2$ dargestellt, welches bei der Destillation seines salzsauren Salzes unter Abspaltung von Salmiak in das Chlorhydrat des Pyrrolidins, C_4H_8NH, überging. Die daraus gewonnene Base erwies sich als identisch mit dem von Ciamician und Magnaghi[26]) aus Pyrrolin durch P und HJ dargestellten Pyrrolidin. Letztere Base wurde von Udransky und Baumann[27]) als mit dem von Brieger entdeckten Putrescin identisch erkannt.

Ein Derivat des Pyrrolidins, das β-Methylpyrrolidin, erhielt Oldach[28]) durch Reduktion des Brenzweinsäurenitrils mit Natrium und Alkohol und Abspalten von Ammoniak aus dem gebildeten β-Methyltetramethylendiamin. Diese Vorgänge veranschaulicht folgende Gleichung.



Von anderen Forschern wurden mit der Ladenburg'schen Reduktionsmethode folgende Erfolge erzielt.

O. Fischer und einige seiner Schüler führten auf diese Weise die aus aromatischen Aldehyden und Basen entstehenden Kondensationsprodukte vom Typus des Hydrobenz-

[24]) Ber. d. D. chem. Ges. XX, 442.
[25]) Ber. d. D. chem. Ges. X, 517.
[26]) Ber. d. D. chem. Ges. XVIII, 2079.
[27]) Ber. d. D. chem. Ges. XXI, 2844, 2938.
[28]) Ber. d. D. chem. Ges. XX, 1654.

amids und des Benzylidenanilins in Benzylamin, bezw. substituierte Benzylamine über. Alle anderen Reduktionsmittel hatten versagt, indem in saurer Lösung die Körper in ihre Komponenten zerfielen, in alkalischer Lösung aber keine Ausbeute zu erzielen war.

Mit Natrium und Alkohol dagegen ging die Reduktion viel glatter. So entstand aus Benzylidenanilin das Benzylphenylamin.[29])

$$C_6H_5N \cdot CHC_6H_5 + 2\,H = C_6H_5NH \cdot CH_2C_6H_5.$$

Zaunschirm reduzierte nach der Ladenburgschen Methode Hydrobenzamid, wobei sich Mono- und Dibenzylamin bildeten.[30])

$$(C_6H_5 \cdot CH)_3N_2 + 6\,H = C_6H_5CH_2NH_2 + \begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ | \\ C_6H_5CH_2 \end{matrix} \!\!> NH.$$

Steinhart gewann auf demselben Wege aus Anishydramid Anisylamin und Dianisylamin.[31])

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4 \cdot OCH_3 \cdot CH = N \\ C_6H_4 \cdot OCH_3 \cdot CH = N \end{matrix}\right\rangle CH \cdot OCH_3 \cdot C_6H_4 + 6\,H =$$
$$C_6H_4 \cdot OCH_3 \cdot CH_2 \cdot NH_2 + (C_6H_4 \cdot OCH_3 \cdot CH_2)_2NH.$$

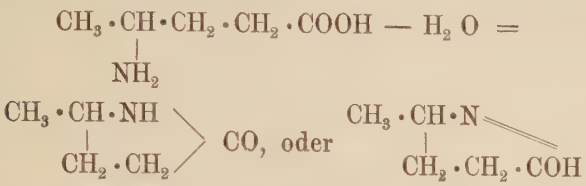
Uebel stellte aus dem Hydrocuminamid durch Behandlung mit Natrium und absolutem Alkohol Isopropylbenzylamin $C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ und Diisopropylbenzylamin $(C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2NH$ dar.[32])

Tafel, Knorr und Klotz bedienten sich der Ladenburgschen Methode zur Eliminierung von Sauerstoff, und zwar ersterer bei Gelegenheit einer Untersuchung über ein Anhydrid der γ-Amidovaleriansäure.[33]) Beim Erhitzen der letzteren auf 250—260° spaltete diese Wasser ab und

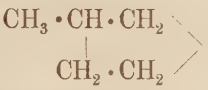
---

[29]) Ber. d. D. chem. Ges. XIX, 748.
[30]) Inaugural-Diss. Erlangen 1887.
[31]) Inaugural-Diss. Erlangen 1877.
[32]) Inaugural-Diss. Erlangen 1887.
[33]) Ber. d. D. chem. Ges. XX, 250.

ging in einen Körper über, dem Tafel eine der beiden folgenden Formeln zusprach:



Er hielt das Anhydrid also für ein Oxymethylpyrrolidin. Um die Richtigkeit dieser Auffassung zu prüfen, reduzierte er dasselbe und zwar zuerst mit Zinkstaub, dann aber, da die Ausbeute eine allzuschlechte war, nach der Ladenburg'schen Methode, und er erhielt ein Methylpyrrolidin von der Formel

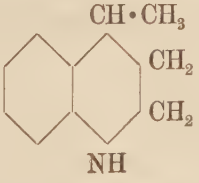


was seine Ansicht bestätigte.

Knorr und Klotz[34]) stellten Reduktions-Versuche an Oxylepidin und Methyllepidon an. Saure Reduktionsmittel blieben ohne Einwirkung, bei der Behandlung mit Natriumamalgam und Alkohol nahmen diese Körper je 1 Atom Wasserstoff auf.

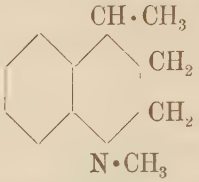
$C_{10}H_9NO$	$(C_{10}H_{10}NO)_2$
Oxylepidin	Reduktionsprodukt
$C_{11}H_{11}NO$	$(C_{11}H_{12}NO)_2$
Methyllepidon	Reduktionsprodukt.

Dagegen verlief die Reduktion mit Natrium und absolutem Alkohol viel energischer. Unter Eliminierung von Sauerstoff ging das Oxylepidin in Tetrahydrolepidin,



[34]) Ber. d. D. chem. Ges. XIX, 3299.

das Methyllepidon in Dimethyltetrahydrochinon über,



aus dem Carbostyril wurde Tetrahydrochinolin.

In letzterer Zeit hat Bamberger die Ladenburg'sche Methode in etwas modifizierter Form auf α- und β-Naphtonitril angewandt. Während der Letztere das Natrium zu dem in alkoholischer Lösung befindlichen Körper stückweise hinzugiebt, liess Bamberger[35]) die kochende Lösung des Nitrils in absolutem Alkohol schnell zur Gesammtmenge des Natriums fliessen.

Auch wandte er nicht Aethylalkohol, sondern Amylalkohol an, um bei höherer Temperatur operieren zu können.

Bei der Reduktion oben genannter Körper konstatierte Bamberger zwei von einander unabhängige Prozesse.

Ein Teil des Nitrils wurde in Tetrahydronaphtobenzylamin übergeführt:

$$C_{10}H_7CN + 8\,H = C_{10}H_{11}CH_2NH_2.$$

Ein anderer Teil wurde in Blausäure und Naphtalin gespalten, welch letzteres aber in der Reduktionsathmosphäre sofort in sein Dihydroderivat überging:

$$C_{10}H_7CN + 4\,H = C_{10}H_{10} + HCN.$$

Letzterer Vorgang, die wider Erwarten eintretende Bildung des Kohlenwasserstoffes $C_{10}H_{10}$, gab Veranlassung zu weiteren Versuchen mit α-Naphtonitril, Benzonitril und p-Toluonitril, welche folgendes Ergebnis hatten:

Bei der Behandlung in absolutalkoholischer Lösung mit Natrium können alle Nitrile die Cyangruppe abspalten; unter Bildung von Blausäure zerfallen sie dann in diejenigen Kohlenwasserstoffe, deren Derivate die Nitrile waren. Hierbei gehen die leicht hydrierbaren Kohlenwasserstoffe

[35]) Ber. d. D. chem. Ges. XX, 1702.

in ihre Hydroderivate über. Begleitet ist dieser Prozess von der Bildung primärer Aminbasen, die, falls sie leicht hydrierbar sind, in Form ihrer Wasserstoffadditionsprodukte auftreten.

Hierzu ist zu bemerken, dass bei der unveränderten Ladenburgschen Methode der letzte Teil des Prozesses bei weitem überwiegt.

Es bleibt mir noch übrig, kurz der Methoden Erwähnung zu thun, die zur Darstellung von Nitrilen dienen, und zwar nur derjenigen aromatischen Nitrile, deren Cyangruppe mit dem Kern in Verbindung steht.

Gleichwie diese in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften mit denen der Methanreihe grosse Ähnlichkeit zeigen, ist auch ihre Darstellungsweise in mehreren Fällen eine analoge.

Nitrile der aliphatischen Reihe können dargestellt werden:

1. aus Ammoniumsalzen der Säuren;
2. durch Einwirkung von Rhodankalium auf Säuren;
3. aus alkylschwefelsauren Salzen;
4. durch Erhitzen von halogenierten Kohlenwasserstoffen mit CNK.

Diese Reaktionen liessen sich auch auf die Benzolreihe übertragen.

1. Fehling[36]) stellte das Benzonitril durch trockene Destillation des Ammoniumbenzoates dar. Letzteres ging unter Abgabe zweier Moleküle Wasser in Benzonitril über.

$$C_6H_5COONH_4 - 2H_2O = C_6H_5CN.$$

Auch beim Erhitzen des Salzes mit wasserentziehenden Mitteln, als welches sich Phosphorsäureanhydrid[37]) am geeignetsten erwies, bildete sich Nitril und zwar mit sehr guter Ausbeute.

2. Während bei der Einwirkung von Rhodankalium auf Fettsäuren die Nitrile nur als Nebenprodukte der Säure-

---

[36]) Ann. 49,91.

[37]) Ann. 64,332.

amide in geringer Menge auftreten,[38]) gestattet die Anwendung der Reaktion auf die Säuren der Benzolreihe nur die Entstehung von Nitrilen, obgleich die Entstehung von Säureamiden hierbei nicht ausgeschlossen ist. Ein ganz besonderes Beispiel hierfür giebt die Benzoesäure, die der Einwirkung von Rhodanammonium ausgesetzt, nur Benzamid gab. Letztere Reaktion verlief im Sinne folgender Gleichung:[39])

$$C_6H_5CO_2H + CHNS = C_6H_5CONH_2 + COS,$$

während die Bildung der Nitrile nach dem Schema:

$$2\,C_6H_5CO_2H + KCNS = C_6H_5CO_2K + C_6H_5CN + CO_2 + H_2S$$

vor sich geht.

Indem Limprecht[40]) Rhodankalium anstatt auf die Säuren auf deren Chloride einwirken liess, und Schiff[41]) Säureanhydride mit cyansaurem Kali oder Sulfocyanat erhitzte, erhielten sie ebenfalls Cyanüre.

3. Ähnlich wie aus den alkylschwefelsauren Salzen der aliphatischen Reihe Nitrile entstehen, erhielt Merz[42]) sie in der Benzolreihe durch Destillation der Alkalisalze von Sulfosäuren mit Cyankali oder gelbem Blutlaugensalz.[43]) Dabei wurde eine Cyangruppe in den Benzolkern eingeführt:

$$C_6H_5SO_3K + KCN = C_6H_5CN + K_2SO_3.$$

Diese Methode gestattete aber auch die Einführung zweier solcher Gruppen, wenn man statt der Alkalisalze der Sulfosäuren ihre Halogensubstitutionsprodukte oder die Disulfonsäuren anwandte. Die Reaktionen verliefen dann folgendermaassen:

1. $C_6H_4BrSO_3K + 2\,KCN = C_6H_4(CN)_2 + K_2SO_3 + KBr.$
2. $C_6H_4(SO_3K)_2 + 2\,KCN = C_6H_4(CN)_2 + 2\,K_2SO_3.$

[38]) Ber. d. D. chem. Ges. V, 669.
[39]) Kekulé, Ber. d. D. chem. Ges. VI, 112.
[40]) Ann. 99,117.
[41]) Ann. 101,93.
[42]) Ber. d. D. chem. Ges. I, 102.
[43]) Ber. d. D. chem. Ges. 1874, 1531.

Der Wert dieser an und für sich wichtigen Darstellungsweisen der aromatischen Nitrile wird von dem Umstande beeinträchtigt, dass man oft genötigt ist, bei hoher Temperatur zu operieren, wobei nicht selten die Reaktionsprodukte fast ganz verkohlen.

4. Eine direkte Einführung der Cyangruppe in den Benzolkern suchte Merz[44]) durch Erhitzen von halogenierten Kohlenwasserstoffen mit Cyankali zu erreichen. In der aliphatischen Reihe geht diese Reaktion sehr glatt vor sich. Da aber die Benzolhalogene sich von den Halogenverbindungen der Methanreihe durch grosse Beständigkeit auszeichnen, so war schon vorauszusehen, dass, falls wirklich die Reaktion im gewünschten Sinne eintrat, die Ausbeute nur eine sehr geringe werden würde. Dies hat sich auch bestätigt und so ist diese Methode mehr von theoretischem als praktischem Interesse.

Von ganz hervorragender Bedeutung ist die von Sandmeyer[45]) angegebene Methode zur Darstellung von Nitrilen. Sie giebt eine vorzügliche, meist quantitative Ausbeute und gestattet, bei niederer Temperatur zu arbeiten, was namentlich für die Umwandlung substituierter Amine von Wichtigkeit ist.

Sandmeyer ging von den aus den Aminen leicht darstellbaren Diazoverbindungen aus, auf welche er Kalium-Kupfercyanür einwirken liess. Dadurch wurde die Diazogruppe durch Cyan ersetzt. Da ich das Durylonitril nach dieser Methode darstellte, gebe ich die genauere Ausführung im zweiten Teil dieser Arbeit.

Von weiteren Methoden zur Darstellung aromatischer Nitrile seien noch folgende erwähnt:

A. W. von Hofmann[46]) führte die Isocyanide in Nitrile über.

---

[44]) Ber. d. D. chem. Ges. X, 746, 751.
[45]) Ber. d. D. chem. Ges. XVII, 2653.
[46]) Ann. 144, 117.

Weith[47]) gelangte mit Hilfe der Senföle aus Aminen zu Nitrilen.

A. W. von Hofmann[48]) destillierte aromatische Amine mit Oxalsäure und erhitzte das Destillat mit conc. Salzsäure: dabei bildeten sich Nitrile in untergeordnetem Mssse.

Eine Verbesserung letzterer Methode rührt von Merz und Gasiorowsky[49]) her, welche Formanilid mit überschüssigem Zinkstaub kochten.

Heim[50]) zeigte die Darstellung der Nitrile aus Phenol durch Bildung neutraler Phosphorsäureester.

---

[47]) Ber. d. D. chem. Ges. VI, 419.
[48]) Ann. 144, 222.
[49]) Ber. d. D. chem. Ges. XVII, 73. XVIII, 1002.
[50]) Rer. d. D. chem. Ges. XVI, 1773.

Experimenteller Teil.

m-Xylobenzylamin nannte Hinrichsen[51]) die Base, welche er aus dem m-Xylidin in der Weise gewonnen hatte, dass er dasselbe in sein Nitril überführte und dieses Nitril der Reduktion mit Natrium und absolutem Alkohol unterwarf. Kröber[52]), der dieselben Reaktionen auf das o- und p-Toluidin übertrug, gelangte so zum o- und p-Tolubenzylamin. Indem ich eines der Cumidine und zwar das im Handel leicht zu habende Pseudocumidin zum Ausgangspunkt ähnlicher Untersuchungen nahm, konnte ich nicht nur die Entstehung zweier Basen nachweisen, sondern es ergab sich auch, dass das käufliche Präparat ausser durch Mesidin noch durch ein anderes Cumidin, und zwar in ganz erheblicher Weise verunreinigt war.

Das Ausgangsmaterial für meine Untersuchungen bezog ich zu wiederholten Malen von Dr. König & Comp. in Leipzig. Obgleich sämmtliche Sendungen ungefähr das gleiche Aussehen hatten — es waren schöne, nadelförmige Krystallconglomerate, die einen Stich ins rötliche besassen —, zeigte doch nur die erste den Schmelzpunkt 63°, alle übrigen, sowie ein von Dr. Bender und Dr. Hobein in München bezogenes Präparat, das ich mir in der Hoffnung kommen liess, es würde ebenfalls bei 63° schmelzen, differierten im Schmelzpunkt um + 3 bis 4°. Dieser Ver-

[51]) Ber. d. D. chem. Ges. XXI, 3085. XXII, 1026.
[52]) Ber. d. D. chem. Ges. XXIII, 1026.

schiedenheit in den Schmelzpunkten entsprachen auch die Ergebnisse, welche ich bei der Überführung dieser Präparate in ihre Nitrile und bei der Reduktion der letzteren erzielte.

Durylonitril.

Zunächst wurde das bei 63° schmelzende Pseudocumidin in sein Nitril übergeführt. Zu diesem Zwecke bediente ich mich der Sandmeyer'schen Methode und verfuhr folgendermassen:

100 g reines schwefelsaures Kupfer wurden in ungefähr der sechsfachen Menge heissen Wassers gelöst, und die noch heisse Lösung allmählich mit 112 g fein gepulvertem Cyankali versetzt. Es bildete sich anfangs ein Niederschlag von Kupfercyanid, der sich aber bei weiterem Zusatz von Cyankali löste.

$$Cu\,SO_4 + KCN = K_2SO_4 + Cu(CN)_2$$
$$2\,Cu(CN)_2 = Cu_2(CN)_2 + 2\,CN$$

Diese so bereitete Kupfercyanürlösung wurde in einen Kolben gegeben, der mit einem Rückflusskühler verbunden und mit Tropftrichter versehen war, und mit Hilfe eines Wasserbades auf 90—95° erhitzt.

Inzwischen wurde die salzsaure Diazocumollösung dargestellt:

54 g Pseudocumidin wurden in 320 g Wasser suspendiert und dazu 2 Äquivalente Salzsäure gesetzt. Um die Lösung zu beschleunigen, wurde etwas erwärmt und dann auf 0 bis — 2° abgekühlt. Dabei schied sich das salzsaure Pseudocumidin als in Wasser schwer löslich teilweise ab. Es wurde aber darauf verzichtet, dasselbe durch Wasserzufuhr in Lösung zu bringen, da sonst bei der Überführung der Diazoverbindung in das Cyanid die Bildung grösserer Mengen Phenol veranlasst worden wäre. — Das salzsaure Pseudocumidin wurde jetzt allmählich und unter stetem Umschütteln mit einer ungefähr 25 % Lösung

von 30 g Natriumnitrit versetzt. Es resultierte eine völlig klare, nur wenig gelb gefärbte Diazocumollösung.

Diese trägt man in die oben erwähnte Kupfercyanürlösung durch den Tropftrichter unter stetem Umschütteln des Kolbens ein. Nachdem alles hinzugegeben, kocht man noch einige Minuten stark auf, bis die Reaktion beendet ist.

Hierauf wurde mit Wasserdämpfen überdestilliert, wobei das gebildete Nitril fast vollständig schon im Kühler fest wurde, so dass zum vollständigen Übertreiben und zur Vermeidung etwaiger Verstopfung des Kühlers die Kühlung teilweise unterbrochen werden musste.

Das Destillat, welches nur in ganz geringem Masse Phenolgeruch zeigte, hatte schon nach einmaligem Umkristallisieren den von Haller[53]) angegebenen Schmelzpunkt 57—58°. Es bildete weisse, blättrig krystallinische Aggregate, deren Siedepunkt bei ungefähr 245° lag — Eigenschaften, welche das Durylonitril charakterisieren.

Die Ausbeute an Nitril war, wenn auch nicht eine gute, so doch zufriedenstellende, der Bildungsvorgang wird durch folgende Gleichungen veranschaulicht:

$$(CH_3)_3 \cdot C_6H_2 \cdot NH_2 + NaNO_2 + 2\,HCl = (CH_3)_3 C_6H_2 N = NCl + 2\,H_2O + NaCl.$$

$$2\,(CH_3)_3\,C_6H_2N = NCl + Cu_2(CN)_2 = 2(CH_3)_3 \cdot C_6H_2 \cdot CN + 2N_2 + Cu_2\,Cl_2.$$

Cumobenzylamin.

$C_6H_2(CH_3)_3\,CH_2\,NH_2$,

$CH_2 \cdot NH_2$

Unterwirft man das Durylonitril der Reduktion mit Natrium und absolutem Alkohol, so entsteht nach folgender Gleichung ein Amin:

[53]) Ber. d. D. chem. Ges. XVIII, 93.

$$C_6H_2(CH_3)_3CN + 4\,H = C_6H_2(CH_3)_3CH_2NH_2.$$

Die Reduktion wurde in folgender Weise ausgeführt:

Ein geräumiger Rundkolben wurde mit einem möglichst langen Rückflusskühler verbunden und mit immer 10 g Nitril, gelöst in der 20fachen Menge absoluten Alkohols, beschickt. Es ist hierbei zu betonen, dass der Alkohol vollständig wasserfrei, der Reduktionsapparat ganz trocken sein muss. Die alkoholische Lösung des Nitrils wurde nun auf dem Wasserbade in gelindes Sieden gebracht und während der ganzen Dauer der Operation darin erhalten. Sobald die Lösung zu kochen anfing, wurde das 3—4fache der berechneten Menge Natrium, welches vorher in kleine Streifen zerschnitten und unter absolutem Äther vollkommen gereinigt war, in kleinen Portionen eingetragen. Nach Lösung des ganzen Natriums, die man eventuell durch Nachgiessen von Alkohol beschleunigen konnte, wurde erkalten gelassen und das entstandene Natriumäthylat mit einem dem vorhandenen gleichen Volumen Wasser zersetzt. Dann wurde der Alkohol abdestilliert. Es gingen mit ihm Spuren der Base über, die dadurch gewonnen wurden, dass das alkoholische Destillat, mit verdünnter Salzsäure angesäuert, auf dem Wasserbade vom Alkohol befreit wurde.

Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde mit Wasserdämpfen weiter übergetrieben. Dabei setzte sich die Base teilweise schon im Kühler als krystallinische Masse ab. Die Destillation wurde so lange fortgesetzt, als das Destillat noch alkalische Reaktion zeigte. Dann wurde die Base, welche teils ölig, teils krystallinisch war, vom Wasser getrennt, etwa in Lösung gegangenes mit Äther extrahiert, wobei sich herausstellte, dass die Base fast unlöslich in Wasser sein musste, da der Äther nur Spuren eines Rückstandes hinterliess. Das so erhaltene Rohprodukt wurde mehrfach aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Ich erhielt so lange Nadeln, die ein schilfartiges Aussehen hatten. Der Schmelzpunkt wurde zu 64,5° gefunden. Die Analysen ergaben folgende Resultate:

1. 0,2100 g exsiccatortrockne Substanz gaben 0,6225 g CO_2 und 0,1844 g H_2O.
2. 0,2044 g gaben 0,6004 g CO_2 und 0,1840 g H_2O.
3. 0,1323 g „ 0,3900 g „ „ 0,1226 g „
4. 0,1690 g „ 13,9 ccm N unter 746,3 mm Druck und 18° C.

	Gfd.				Ber. f. $C_{10}H_{15}N$
	I.	II.	III.	IV.	
C	80,84	80,10	80,39	— %	80,53 %
H	9,75	10,00	10,29	— %	10,06 %
N	—	—	—	9,36 %	9,39 %

Das Cumobenzylamin krystallisiert aus verdünntem Alkohol in langen, spröden, anscheinend prismatischen, schilfartig gruppierten Nadeln vom Schmelzpunkt 64,5°. Es ist in kaltem Wasser fast gar nicht, in heissem schwer, in Alkohol, Äther, Chloroform leichter löslich. Es bildet leicht Salze, welche mittlere Löslichkeit besitzen und wenig charakteristisch sind.

Das salzsaure Salz.

Neutralisiert man die Base mit Salzsäure, engt in der Wärme ein bis zum Beginn der Krystallisation und lässt dann im Vacuum stehen, so erhält man das salzsaure Salz in zum Teil gut ausgebildeten Prismen und Nadeln. Erhitzt fangen dieselben an, sich bei ungefähr 180° zu schwärzen, und schmelzen bei 240—242° unter vollständiger Zersetzung. In Wasser ist das Salz ziemlich leicht löslich.

Die Analyse ergab Zahlen für die Formel:

$$C_6H_2(CH_3)_3CH_2NH_2 \cdot HCl.$$

0,1204 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,2850 g CO_2 und 0,0957 g H_2O.

	Gfd.	Ber.
C	64,55 %	64,69 %
H	8,83 %	8,62 %

Das schwefelsaure Salz

krystallisiert aus einer Lösung der Base in verdünnter Schwefelsäure nach tagelangem Stehen im Vacuum. Aus heissem Wasser, in welchem es ziemlich schwer löslich ist, umkrystallisiert, bildet es farblose Blättchen, die unter teilweiser Zersetzung bei 238° schmelzen.

Eine Schwefelsäurebestimmung bestätigte die Formel:

$$[C_6H_2(CH_3)_3CH_2NH_2]_2 \cdot H_2SO_4$$

0,0516 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,0303 g $BaSO_4$ = 0,01274 g H_2SO_4.

	Gfd.	Ber.
H_2SO_4:	24,74 %	24,7 %

Das Platindoppelsalz

fällt beim Versetzen einer concentrierten Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid in Form eines rothgelben, krystallinischen Pulvers aus. Aus heissem, salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert, scheidet es sich nach längerem Stehen in unscheinbaren, warzenförmig vereinigten Krystallen ab, deren Zersetzungspunkt bei 208—209° liegt.

Eine Analyse ergab folgendes:

0,101 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,1243 g CO_2 und 0,0433 g H_2O.

	Gfd.	Ber. f. $C_{20}H_{15}N \cdot HCO)_2PtCO_4$
C	33,56 %	33,96 %
H	4,76 %	4,53 %

Das Quecksilberdoppelsalz.

Versetzt man eine Lösung des salzsauren Salzes mit gesättigter Sublimatlösung, so krystallisieren nach kurzer Zeit dünne, vierseitige Tafeln aus. Aus wenig heissem, salzsäurehaltigen Wasser umkrystallisiert gehen sie teilweise in Nadeln über.

Das Doppelsalz ist in kaltem Wasser wenig, in heissem leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 141—142°.

Die Analyse rechtfertigte die Formel:

$$C_6H_2(CH_3)_3CH_2NH_2 \cdot HCl \cdot HgCl_2$$

0,0999 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,0958 g CO_2 und 0,0332 g H_2O.

	Gfd.	Ber.
C	26,15 %	26,30 %
H	3,69 %	3,50 %

Das Pikrat

bildet, wenn man eine gesättigte Pikrinsäurelösung zum salzsauren Salze setzt, ein in kaltem Wasser wenig lösliches Pulver. Wird dasselbe aus heissem Wasser, in welchem es sich leichter lösst, umkrystallisiert, so schiessen beim Erkalten schöne, lange, hellgelbe Nadeln an. — Das Salz verkohlt zwischen 170 und 180° vollständig, ohne zu schmelzen.

Eine Stickstoffbestimmung ergab aus 0,1551 g exsiccatortrockner Substanz 21,1 ccm N unter 754,2 mm Druck und einer Temperatur von 19° C.

	Gfd.	Ber. f. $C_{10}H_{15}N \cdot C_6H_3O_7N_3$
N	14,84 %	14,81 %

Das Jodwismuthdoppelsalz

fällt als rothes, mikrokrystallinisches Pulver, beim Vermischen von Jodwismuth-Jodkalium mit der salzsauren Salzlösung sofort aus. Es ist in Wasser so gut wie unlöslich, leicht löslich dagegen schon in kaltem Alkohol. Seine Empfindlichkeit ist aber so gross, dass es jedem Versuch einer Umkrystallisation widersteht. Daher muss es zum Zweck der Analyse gut ausgewaschen und nach dem Trocknen sofort analysiert werden, aber auch so liefert es keine guten Zahlen. Auch ein Schmelzpunkt liess sich nicht konstatieren. Es fängt schon bei gelindem Erwärmen an, sich zu zersetzen. Das Ende der Zersetzung ist im Schmelzröhrchen nicht zu bestimmen.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

1. 0,7350 g gaben 0,1899 g Bi_2O_3
2. 0,1253 g „ 0,0325 g Bi_2O_3

	Gfd.		Ber. f.
	I.	II.	$C_{10}H_{15}N \cdot HJ \cdot BiJ_3$
Bi:	23,15	23,24 %	23,9 %

Das Golddoppelsalz und das salpetersaure Salz waren nicht zu erhalten. Ich habe gerade auf diese Versuche grosse Sorgfalt verwandt, weil ich hierdurch einmal die Verschiedenheit der vorliegenden Base vom Hemimellibenzylamin, andrerseits vom Pseudocumidin nachweisen wollte.

Versetzt man eine verdünnte Lösung von salzsaurem Cumobenzylamin mit Goldchlorid, so wird letzteres sofort reduziert, indem sich metallisches Gold in schwarz erscheinenden Flocken ausscheidet. Wendet man statt der verdünnten Lösung eine solche der Base in concentrierter Salzsäure an, so erhält man zwar einen Niederschlag, derselbe besteht aber zum grössten Teil aus metallischem Golde, zum geringerem aus unzersetztem Doppelsalz. Ein Versuch, letzteres vom Golde durch Wasser zu trennen, scheiterte daran, dass es sich durch blosses Übergiessen mit Wasser vollständig zersetzte.

Über das Goldsalz des Hemimellibenzylamins s. S. 34.

Von demselben negativen Erfolge war der Versuch, ein salpetersaures Salz darzustellen. Während Pseudocumidin ein schwer lösliches Nitrat giebt, gelang es mir hier nicht, obgleich ich die Versuchsbedingungen mannigfach variierte, ein solches in krystallinischem Zustande zu erhalten. Aus einer Lösung der Base in Salpetersäure krystallisierte selbst nach wochenlangem Stehen im Vacuum nichts aus, beim Einengen der Lösung schienen tiefgehende Zersetzungen einzutreten. Es entwickelten sich Stickoxyde, und es hinterblieb schliesslich eine widerlich riechende Schmiere.

Cumobenzylalkohol.

$C_6 H_2(CH_3)_3 CH_2 \cdot OH$.

Um im Cumobenzylamin die Amidogruppe durch die Hydroxylgruppe zu ersetzen und so zu einem den Atomcomplex CH_2OH enthaltenden Körper, also einem Alkohol, zu gelangen, wurde folgender Versuch gemacht:

Etwa 5 g Base wurden in der berechneten Menge verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung ziemlich concentriert und etwas mehr als die berechnete Menge salpetrigsauren Kalis zugesetzt. Diese Mischung wurde ca. 3—4 Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen, während welcher Zeit schon Stickstoffentwickelung bemerkbar war. Dieselbe wurde lebhaft, als noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt wurde.

Als ich die Reaktion für beendet ansah, liess ich erkalten. Dabei schied sich auf der Flüssigkeit eine dunkle, ölige Masse ab, die starken Theergeruch aufwies. Dieselbe wurde mit Äther aufgenommen und der Äther abdestilliert. Es hinterblieb ein rotgefärbtes Öl, das in warmem Alkohol gelöst wurde. Aus der Lösung schieden sich bald kurze, prismenförmige Krystalle aus, deren rote Färbung vermuten liess, dass der Körper noch unrein war. Ich wiederholte deshalb dieses Umkrystallisieren so lange, bis ich nur noch schwach gelblich gefärbte Krystalle erhielt, die eine nadelförmige Gestalt hatten.

Eine Analyse bewies, dass die Reaktion im gewünschten Sinne eingetreten war.

0,1246 g bei 100° getrockneter Substanz
gaben 0,3664 g CO_2 und
0,1076 g H_2O.

Daraus ergaben sich folgende Zahlen:

	Gfd.	Ber. f. $C_{10} H_{14} O$
C	80,19 %	80,00 %
H	9,59 %	9,33 %

Der Cumobenzylalkohol ist in kaltem und heissem Wasser fast unlöslich, löst sich dagegen leicht in Alkohol und Äther. Sein Schmelzpunkt liegt bei 168°.

Wie ich schon bemerkte, erhielt ich, als ich das bei 66° bezw. 67° und 68° schmelzende Pseudocumidin derselben Behandlung, wie das bei 63° schmelzende unterwarf, hauptsächlich eine andere Base. — Schon die Überführung in das Cyanid zeigte sich bei weitem complicierter. Ich darf daran erinnern, dass ich aus dem zuerst verarbeiteten Präparat das Nitril mit Leichtigkeit gewann, da es schon beim Übertreiben mit Wasserdämpfen im Kühler erstarrte. Auch konnte ich dort die Entstehung sekundärer Produkte in irgendwie erheblicher Menge nicht beobachten. Anders verhielt es sich mit dem höher schmelzenden Präparat.

Nachdem ich dasselbe ebenfalls der Sandmeyer'schen Methode unterworfen hatte und das Cyanid mit Wasserdämpfen übertrieb, destillierte mit demselben ein einen penetranten Phenolgeruch zeigendes Öl, das selbst bei längerem Stehen in einer Kältemischung nicht zum Erstarren zu bringen war. Deshalb wurde das Destillat mehrere Male mit Äther behandelt, der ätherische Auszug nacheinander mit Natronlauge, verdünnter Schwefelsäure und Wasser gut durchgeschüttelt und über Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein gelblich gefärbtes Öl, das von selbst teilweise krystallinisch erstarrte. Der Destillation unterworfen sott es in seinem Hauptteile bei 235—240°. Diese Fraktion, welche in der Vorlage sofort fest wurde, wurde mehrfach aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bis sie den constanten Schmelzpunkt 56° zeigte. Eine Stickstoffbestimmung ergab die Reinheit der Substanz.

0,0965 g exsiccatortrockene Substanz gaben
8,4 ccm. N unter 751,5 mm. Druck bei 20° C.

	Gfd.	Ber. f. $C_{10}H_{11}N$
N	9,88 %	9,66 %

Bevor ich das Nitril der Reduktion unterwarf, untersuchte ich das Phenol, welches bei der Cyanürung entstanden zu sein schien. Dasselbe musste sich in der Natronlauge befinden, mit welcher ich den ätherischen Auszug behandelt hatte.

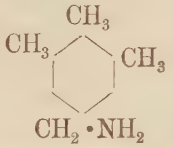
Nach Verjagen des gelösten Äthers fällte ich mit Salzsäure und gewann so nicht unbedeutende Mengen eines weissen langfaserigen Produktes. Dasselbe wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und zeigte dann den Schmelzpunkt 68—69°, was im Verein mit Aussehen und Geruch auf Mesitylol hinwies. Die Identität wurde durch die Analyse festgestellt:

0,1563 g exsiccatortrockene Substanz gaben
0,4551 g CO_2 und
0,1278 g H_2O.

	Gfd.	Ber. f. $C_9H_{12}O$
C	79,40 %	79,41 %
H	9,08 %	8,82 %

Hemimellibenzylamin.

$C_6H_2(CH_3)_3CH_2NH_2$,



Diese Base erhielt ich vorzugsweise, als ich das bei 56° schmelzende Nitril der Behandlung mit Natrium und absolutem Alkohol unterwarf. Die Isolierung geschah in etwas anderer Weise, als beim Cumobenzylamin. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Natriumäthylat mit Wasser zersetzt und die Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure angesäuert, darauf der Alkohol vollständig abdestilliert, der Rückstand mit Natronlauge übersättigt und daraus die Base mit Wasserdämpfen übergetrieben. Sie wurde zu einem kleinen Teile schon im Kühler fest, das meiste ging aber als Öl über. Das ganze wurde in das Chlorhydrat übergeführt, letzteres mit Natron destilliert, im Destillat die

die Base, soweit sie sich abgeschieden hatte, vom Wasser getrennt, etwa gelöstes mit Äther ausgezogen, der Äther verdunstet und der Rückstand mit dem Hauptteil vereinigt aus Wasser, in welchem die Base sich bei Siedehitze löst, umkrystallisiert. So zeigte sie schliesslich den Schmelzpunkt 123°. Wie eine Analyse ergab, war die so entstandene Base ein Isomeres des Cumobenzylamins.

0,1534 g exsiccatortrockene Substanz gaben 0,4535 g CO_2 und 0,1408 g H_2O.

	Gfd.	Ber. f. $C_{10}H_{15}N$
C	80,62 %	80,53 %
H	10,19 %	10,06 %

Das Hemimellibenzylamin bildet, aus kochendem Wasser, in welchem es sich leichter löst, als sein Isomeres, umkrystallisiert, stark silberglänzende Blättchen, deren Glanz, wahrscheinlich von Krystallwasser herrührend, schon beim Stehen an der Luft, leichter im Exsiccator verschwindet. Es hinterbleibt ein scheinbar amorphes Krystallpulver, das schon unter Wasser, getrocknet aber erst bei 123° schmilzt. Mit Wasserdämpfen ist die Base flüchtig.

Ist in diesen Eigenschaften der Unterschied beider Isomeren schon ein bedeutender, so ist dies bei den Salzen noch in höherem Grade der Fall. Die einfachen und Doppelsalze des Hemimellibenzylamins zeichnen sich nämlich durchgängig durch ihre Schwerlöslichkeit und ihre ganz hervorragende Krystallisationsfähigkeit aus. Ich habe zur Charakteristik folgende dargestellt:

Das salzsaure Salz

wird erhalten, wenn man zu einer heiss gesättigten, wässrigen Lösung der Base verdünnte Salzsäure bis zur Neutralisation setzt. Beim Erkalten scheiden sich feine Nadeln aus, die in kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich sind, sich aber aus heissem Alkohol leicht umkrystallisieren lassen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 270°. Die Analyse bewies, dass das salzsaure Salz einer Base von der Formel $C_{10}H_{15}N$ vorlag.

1. 0,1828 g exsiccatortrockene Substanz gaben 0,4348 g CO_2 und 0,1483 g H_2O

2. 0,1520 g exsiccatortrockene Substanz gaben 10,2 ccm. N unter 750 mm. Druck bei 15° C.

	Gfd.		Ber. f.
	I.	II.	$C_{10}H_{15}N \cdot HCl$
C	64,86	— %	64,69 %
H	9,01	— %	8,62 %
N	—	7,77 %	7,54 %.

Das Platindoppelsalz

wird in Form eines hellgelben, körnigen Niederschlags erhalten, wenn man zu der mit wenig Salzsäure versetzten Lösung des salzsauren Hemimellibenzylamins Platinchlorid hinzugiebt. Das Doppelsalz ist selbst in stark angesäuertem, kochenden Wasser so schwer löslich, dass zum Zweck des Umkrystallisierens folgendermassen verfahren werden musste. Es wurde mit viel salzsäurehaltigem Wasser aufgekocht und die Lösung schnell durch ein Faltenfilter abgegossen. Dann wurden neue Mengen Wasser hinzugegeben, wieder aufgekocht und abgegossen und dies so oft wiederholt, bis alles in Lösung gegangen war. Beim allmählichen Erkalten schieden sich körnige, gelbe Krystalle aus, die sich unter dem Mikroskop als wohlausgebildete Rhombendodekaeder erwiesen. Ihr Schmelzpunkt lag bei 219—220° unter Schwärzung. Eine Platinbestimmung ergab, dass ein Satz von der Formel

$$[C_6H_2(CH_3)_3CH_2NH_2 \cdot HCl]_2PtCl_4$$

vorlag.

0,1536 g bei 110° getrockneter Substanz gaben 0,0424 g Pt.

	Gfd.	Ber.
Pt	27,60 %	27,73 %

Das Golddoppelsalz

entsteht beim Vermischen einer schwach angesäuerten Lösung des salzsauren Salzes mit Goldchlorid in Form einer hellgelben Trübung, die aber sofort verschwindet, um tiefrote, stark glänzende Nadeln abzusetzen. Man filtrirt von der Mutterlauge, wäscht mehrere Male zur Entfernung der letzteren mit Wasser und verfährt beim Umkrystallisieren so wie bei der Darstellung des Platinsalzes. Man erhält dann prachtvolle, granatrote Krystalle; unter dem Mikroskop erscheinen sie als schiefe Rhomben, von denen immer mehrere ineinander verwachsen sind. Erhitzt fangen sie an, bei 150° dunkler zu werden, bei 154° zusammenzusintern, und schmelzen bei 162—165° unter vollständiger Schwärzung und Zersetzung.

Das Resultat einer Goldbestimmung war folgendes:

0,1579 g bei 110° getrockneter Substanz gaben 0,0629 g Au.

	Gfd.	Ber. f. $C_{10}H_{15}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$
Au	39,84 %	40,04 %

Das Quecksilberdoppelsalz.

Beim Versetzen einer salzsauren Lösung der Base mit gesättigter Sublimatlösung entsteht sofort ein Niederschlag. Derselbe bildet filzartige Conglomerate feiner Nädelchen. Krystallisiert man dieselben aus angesäuertem Wasser um, so schiessen von der Oberfläche der Lösung abwärts und vom Boden herauf glänzende, rein weisse Nadeln, die nach dem Trocknen bei 100° unter vorheriger allmählicher Schwärzung bei 240—241° unter Zersetzung schmelzen.

Die Analyse bestätigte folgende Zusammensetzung:

$C_6 H_2(CH_3)_3 CH_2 NH_2 \cdot HCl \cdot Hg Cl_2$

0,2041 g bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,1953 g CO_2 und 0,0698 g H_2O

	Gfd.	Ber.
C	26,10 %	26,30 %
H	3,79 %	3,50 %

Das Pikrat.

Beim Zusatz einer gesättigten Pikrinsäurelösung zu der verdünnten Lösung des salzsauren Salzes scheidet sich ein gelber, flockig krystallinischer Niederschlag aus, der aus kleinen Conglomeraten zusammengeballter Nädelchen besteht. Da sich das Pikrat in Wasser allzuschwer löst, krystallisiert man es am besten aus verdünntem Alkohol um. Man erhält so prachtvolle, lange, gelbe Nadeln. Erhitzt schmelzen sie bei 239,5°, doch tritt auch hier Zersetzung ein.

Eine Stickstoffbestimmung, mit 0,1820 g bei 100° getrockneter Substanz ausgeführt, ergab 23,9 ccm N unter 747,2 mm Druck bei 15° C.

Gfd.	Ber. f. $C_{10}H_{15}N \cdot C_6H_3O_7N_3$
N 15,14%	14,81%

Auch Jodwismuth-Jodkalium, Jodcadmium-Jodkalium, Jodjodkalium gaben schwer lösliche Salze.

Hemimellibenzylalkohol

wurde in derselben Weise hergestellt, wie der Cumobenzylalkohol. Nur erwies es sich hier als vorteilhaft, die Reaktion möglichst vollständig in der Kälte vor sich gehen zu lassen. — Ich erhielt so aus verdünntem Alkohol als Krystallisationsmittel lange, weisse Nadeln, die bei 78° schmolzen. Dieselben waren in Wasser wenig, in Alkohol und Äther leicht löslich.

Die Analyse bestätigte die Formel:

$$C_6H_2(CH_3)_3CH_2OH.$$

0,1570 g exsiccatortrockne Substanz gaben 0,4591 g CO_2 und 0,1377 g H_2O.

Gfd.	Ber.
C 79,75%	80,00%
H 9,74%	9,33%

Hemimellibenzylaldehyd.

$C_6H_2(CH_3)_3COH$.

Dieser Aldehyd wurde aus dem eben beschriebenen Alkohol in der Weise gewonnen, dass letzterer in der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure suspendiert und die entsprechende Menge doppelt chromsauren Kalis in verdünnter Lösung durch einen Scheidetrichter tropfenweise eingetragen wurde. Kühlung erwies sich hierbei nicht als notwendig. Dieses Gemisch wurde bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen und es begann alsbald die Reaktion unter Ausscheidung von Chromoxyd einzutreten. Nach Beendigung derselben wurde mit Wasserdämpfen destilliert, wobei ein teilweise schon im Kühler erstarrendes Öl überging. Dasselbe wurde vom Wasser getrennt und in verdünntem Alkohol aufgelöst. Diese Lösung setzte nach kurzer Zeit nadelförmige Kryställchen ab, die nach dem Trocknen im Vacuum den Schmelzpunkt 52° zeigten.

Die Analyse ergab Belege für die Formel:

$C_6H_2(CH_3)_3CHO$.

0,0912 g vacuumtrockner Substanz gaben 0,2709 g CO_2 und 0,0681 g H_2O.

	Gfd.	Ber.
C	81,00 %	81,08 %
H	8,29 %	8,11 %

Der Körper reduzierte ammoniakalische Silberlösung und zeigte die Fuchsinreaktion der Aldehyde, letztere Reaktion in geringerem Masse.

Verseifung der Nitrile.

Um zu sehen, ob das aus dem höher schmelzenden Pseudocumidin gewonnene Nitril ein einheitlicher Körper sei, suchte ich dasselbe zu verseifen. Es gelang mir dies durch Kochen mit alkoholischem Kali während 10 Stunden auf dem Wasserbade. Ich erhielt so zwei Säuren, von denen die eine ein in Wasser fast unlösliches, die andere dagegen ein leicht lösliches Kalisalz bildete, so dass sie in der Hauptsache dadurch getrennt werden konnten.

Das schwerlösliche Kalisalz behandelte ich mit verdünnter kochender Salzsäure und filtrierte schnell durch ein Faltenfilter. Beim Erkalten schied sich die Säure aus. Eine vorläufige Schmelzpunktbestimmung ergab 203°. Da dies auf die α-Isodurylsäure hinwies, wurde wiederholt mit Wasser, worin diese selbst bei Siedehitze fast unlöslich ist, ausgekocht und aus Äther umkrystallisiert. Es wurden so schöne, starkglänzende Krystalle erhalten, die bei 212 bis 213° schmolzen.

Ausser dem Schmelzpunkt zeigte die Säure auch andere Eigenschaften, die sie unzweifelhaft als mit α-Isodurylsäure identisch erscheinen liessen:

Sie war in Wasser so gut wie unlöslich, aber mit Wasserdämpfen flüchtig; in Benzol und Äther löste sie sich ebenfalls schwer, leichter in Alkohol; zwischen zwei Uhrgläsern erhitzt, sublimierte sie in schönen glänzenden Nadeln.[54])

Die Analyse bestätigte die Formel der α-Isodurylsäure: 0,1670 g gaben 0,4466 g CO_2 und 0,1158 g H_2O.

	Gfd.	Ber. f. $C_{10}H_{12}O_2$
C	72,93%	73,17%
H	7,70%	7,31%

Die zweite Säure, aus dem leicht löslichen Kalisalz durch Salzsäure sofort krystallinisch ausgeschieden, zeigte zunächst den Schmelzpunkt 130—135°. Sie wurde zunächst durch einmaliges Destillieren mit Wasserdämpfen vorgereinigt und dann aus heissem Ligroin umkrystallisiert.

Die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle wurden in demselben Lösungsmittel wieder gelöst und dies so oft wiederholt, bis der Schmelzpunkt constant bei 149—150° gefunden wurde.

In Wasser, Äther, Chloroform und Alkohol ist die Säure viel leichter löslich als die α-Isodurylsäure. Nach alledem

[54]) Bielefeldt, Ann. 198,385. Jacobsen, Ber. d. D. chem. Ges. 15,1855.

glaube ich sie als Durylsäure ansprechen zu müssen, zumal die Analyse Belege dafür gab.

0,1177 g bei 100° getrockn. Substanz gaben 0,3150 g CO_2 und 0,0794 g H_2O.

Gfd.	Ber. f. $C_{10}H_{12}O_2$
C 73,00 %	73,17 %
H 7,49 %	7,31 %

Während ich bis hierher die Ergebnisse der experimentellen Untersuchung des käuflichen Pseudocumidins mitgeteilt habe, sei es mir jetzt gestattet, noch einige theoretische Bemerkungen anzuschliessen.

Die Litteratur weist eine ganze Reihe von Untersuchungen auf, die sich mit dem Reaktionsprodukt aus Xylidin und Methylalkohol beschäftigen. Es sind aber dabei Differenzen zu Tage getreten, die eine Aufklärung noch nicht erhalten haben.

Hofmann hat aus dem käuflichen Cumidin durch Behandlung mit Salpetersäure Pseudocumidin vom Schmelzpunkt 63° dargestellt. Schaper giebt für das seinige 62° an, eine Differenz, die innerhalb der Versuchsfehler liegt. Auwers aber hat Pseudocumidin auf die sorgfältigste Weise gereinigt und den Schmelzpunkt zu 68° gefunden, während alle anderen Eigenschaften und Reaktionen seines Körpers mit dem von Hofmann und Schaper gefundenen übereinstimmen.

Ich habe nun nach der Hofmannschen Methode Pseudocumidin gereinigt und in der That einen Körper vom Schmelzpunkt 63° erhalten. Derselbe gab aber beim Cyanüren ebenfalls Mesitylol, und das bei 56° schmelzende Nitril beim Verseifen neben grösseren Mengen α-Isodurylsäure auch Durylsäure, wenn auch in geringerem Maassstabe. Entweder also ist die Hofmannsche Reinigungs-Methode keine absolute, oder die Entstehung der beiden Säuren ist nur durch eine Umlagerung der Methylgruppen zu erklären. Sieht man dagegen von einer solchen Um-

lagerung ab, dann muss entgegen der bisherigen Ansicht, dass das käufliche Cumidin nur ein Gemenge von Pseudocumidin und Mesidin ist, auch Hemimellidin als ein Bestandteil desselben angenommen werden, und zwar muss dasselbe in dem höher schmelzenden Präparat in erheblicher Menge vorhanden sein, da ich neben bedeutenden Mengen Mesitylol (beim Cyanüren) wesentlich α-Isodurylsäure, Durylsäure dagegen nur in geringer Menge erhielt (beim Verseifen). — Dieses Hemimellidin muss identisch sein mit dem von Nölting und Forel[55]) dargestellten α-Amido-ν-Trimethylbenzol, welches bei 67—68° schmilzt, und folgende Constitution hat:

$$NH_2 : CH_3 : CH_3 : CH_3 = 1 : 3 : 4 : 5.$$

[55]) Ber. d. D. chem. Ges. XVIII, 2680.

Vita.

Ich, Herman Kroemer, Sohn des Landwirths Julius Kroemer, wurde am 15. September 1853 in Zeiselwitz, Kreis Neustadt O.-S., geboren. Nachdem ich durch Privatunterricht vorbereitet worden, besuchte ich durch acht Jahre die Realschulen I. Ord. von Neustadt O.-S. und Neisse und war hierauf eine Reihe von Jahren als Fabrikbeamter insbesondere in Sprengstoff-Fabriken thätig. — Sommersemester 1888 bezog ich die Königl. Universität zu Breslau, um mich dem Studium der Chemie und verwandter Wissenschaften zu widmen, und bestand am 4. August 1891 an der Universität zu Rostock das Examen rigorosum.

Meine Lehrer waren die Herren Professoren und Docenten:

Ahrens, Dieterici, Ladenburg, Löwig †, O. E. Meyer, Poleck, Römer, V. v. Richter und *Weiske.*

Ihnen allen sage ich meinen besten Dank.